

Europäisch s Pat ntamt

European Pat nt Office

Office europ 'n d s br v ts



(11) EP 0 850 637 A1

(12)

## **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

01.07.1998 Bulletin 1998/27

(51) Int Cl.6: A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 97402848.2

(22) Date de dépôt: 26.11.1997

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Etats d'extension désignés: AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 23.12.1996 FR 9615891

(71) Demandeur: L'OREAL 75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

 Rondeau, Christine 18500 Sartrouville (FR)  Cotteret, Jean 78480 Verneuil Sur Seine (FR)

De La Mettrie, Roland
 78110 Le Vesinet (FR)

(74) Mandataire: Miszputen, Laurent

L'OREAL

Département Propriété Industrielle

Centre Charles Zviak 90, rue du Général Roguet 92583 Clichy Cédex (FR)

(54) Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition

(57) L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines

et les bis-phénylalkylènediamines, en association avec au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, au moins un colorant direct cationique sélectionné et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

# D scription

10

15

20

25

30

35

40

45

La présente invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, en association avec au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, au moins un colorant direct cationique sélectionné et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition. Elle concerne également un kit de coloration pour la préparation d'une telle composition prête à l'emploi.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une

Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et leur donner des reflets, on peut riche palette de couleurs. utiliser, en association avec les précurseurs de colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est à dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampooings.

La présente invention vise à proposer de nouvelles compositions pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui permettent d'aboutir à des colorations lumineuses présentant de bonne propriétés de ténacité.

Ainsi, la demanderesse vient en effet de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures à la fois lumineuses et tenaces en associant :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, et
- au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide,
- au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) ci-après, et
- au moins un agent oxydant.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,
  - au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide,
  - au moins un colorant direct cationique choisi parmi :
    - a) les composés de formules (I) et (I') suivantes :

55

$$A - D_1 = D_2 - (N)_m - R_1$$

$$X \cdot R_3$$

(1)

$$A-D_{1}=D_{2}$$

$$X$$

$$R_{5}$$

$$R_{4}$$

$$(I')$$

dans lesquelles :

5

10

15

20

25

30

35

40

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

 $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

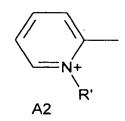
m = 0 ou 1,

étant entendu que lorsque  $R_1$  représente un groupement amino non substitué, alors  $D_1$  et  $D_2$  représentent simultanément un groupement -CH et m=0,

X - représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A8 suivantes :

**A1** 



50

45

20

25

10

30

dans lesquels R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

lorsque m=0 et que  $D_1$  représente un atome d'azote, alors A peut également désigner un groupement de structure A9 suivante :

35

Α9

45

dans lequel R' représente un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$  ,

b) les composés de formule (II) suivante :

50

$$B-N=N$$

$$X$$

$$R_{9}$$

$$R_{7}$$

$$R_{1}$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{7}$$

### dans laquelle :

5

10

15

20

25

55

R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

 $R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec  $R_6$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en  $C_1$ - $C_4$ .

 $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical -CN,

X · représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B11 suivantes :

$$R_{10}$$
 $R_{10}$ 
 $R$ 

dans lesquelles  $R_{10}$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , lorsque  $R_6$  et  $R_7$  forment un hétérocycle azoté, ou lorsque  $R_8$  et  $R_9$  représentent simultanément un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , ou lorsque  $R_7$  représente un radical 4'-aminophényle, alors B peut également représenter un groupement de structure B12 suivante :

dans laquelle R<sub>10</sub> a la même signification que celle indiquée ci-dessus pour les structures B1 à B11 ; et

au moins un agent oxydant.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention permettent d'aboutir à des colorations dans des nuances naturelles dorées, cendrées ou nacrées présentant une bonne résistance aux différents traitements que peuvent subir les cheveux et en particulier vis-à-vis des shampooings.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

Les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :

$$R_{16} = \begin{pmatrix} NR_{13}R_{14} \\ R_{15} \\ NH_{2} \end{pmatrix}$$
 (III)

#### dans laquelle:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

ï

 $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ , phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

 $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ ,

 $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , carbamoylaminoalcoxy en  $C_1$ - $C_4$  ou acétylaminoalcoxy en  $C_1$ - $C_4$ ,

R<sub>16</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxyethyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

$$R_{18} = \begin{array}{c} Z_1 & Z_2 \\ \hline \\ R_{17} N - CH_2 Y - CH_2 N - R_{17} \end{array}$$
 (IV)

#### dans laquelle:

 $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR<sub>20</sub> dans lequel R<sub>20</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

 $R_{17}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  dont le reste amino peut être substitué,

R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-

 $C_4$ 

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

-  $(CH_2)_n$ ;  $-(CH_2)_m$ -O- $(CH_2)_m$   $-(CH_2)_m$ -CHOH- $(CH_2)_m$  et

$$-(CH_2)_{m}^{-}N-(CH_2)_{m}^{-};$$
  
 $CH_3$ 

10

dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

15

5

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4thyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (IV), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)

Par 20 1,3-diar

1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Les méta-diphénols utilisables à titre de coupleur dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont de préférence choisis parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

OH

25

35

dans laquelle :

40

45

50

R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub>, identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.

OH

Parmi les méta-diphénols de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 2-méthyl 1,3-dihydroxy benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-chloro 1,3-dihydroxybenzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

Les colorants directs cationiques de formule (I), (I') et (II) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.

Parmi les colorants directs cationiques de formule (I), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (I18) suivantes :

$$\begin{array}{c|c}
S \\
CH = N - N \\
CH_3
\end{array} \qquad CI \qquad (I1)$$

H<sub>3</sub>C 
$$O$$
  $CH_3$   $CH=N-N-CH_3$   $CI$   $CH_3$ 

$$H_{3}C$$

$$N+CH=N-N$$

$$CH=N-N$$

$$CH_{3}$$

$$CH=N-N$$

$$CH=N$$

$$CH=N$$

$$H_3C-N+ CH=N-N-CH_3SO_4 (I4)$$

$$H_3C-N+ \longrightarrow CH=N-N- \bigcirc CH_3 \qquad CI \qquad (I5)$$

$$H_3C-N+ CH=N-N CH_3SO_4 (16)$$

$$CH_3 CH_3$$

$$CH_3 CH_3$$

$$CH_3 CH_3$$

$$CH_3 SO_4 (17)$$

F
$$H_3C-N+$$

$$CH=N-N$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CI$$

$$(18)$$

$$H_3C - N + CH = N - N - CI \qquad CI \qquad (19)$$

$$CH_3 = N - N - CH_3 = CH_3 =$$

•

$$CH=N-N$$

$$CH_3SO_4$$

$$(I11)$$

$$CH = N - N - CI \quad CH_3SO_4 \quad (112)$$

$$CH_3$$

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3$ 

$$CH=CH-CH_{2}$$
  $CH_{3}COO$  (I15)

$$H_3C-N+$$
 $CH=CH NH_2$ 
 $CH_3COO$ 
(116)

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CI$ 
 $(117)$ 

20 et

$$OH$$
 $N=N$ 
 $H_3C$ 
 $N+$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

Parmi les colorants directs cationiques de formule (l'), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (l'1) à (l'3) suivantes :

$$N=N$$
 $CH_3$ 
 $N+$ 
 $CH_3$ 
 $N+$ 

$$CH_3-N+$$
 $CH=CH$ 
 $NH$ 
 $CI$ 
 $(I'2)$ 

et

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N+$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

Parmi les colorants directs cationiques de formule (II), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (II26) suivantes:

$$CH_3$$
 $N = N$ 
 $N = N$ 
 $NH_2$ 
 $CI$ 
 $NH_2$ 
 $CI$ 
 $NH_3$ 

$$H_3C$$
 $N+S$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$N+$$
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
  $N+$   $N=N CH_3$   $CH_3$   $CH$ 

$$N=N$$
 $N+$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

5.

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{CH}^3 \\
 & \text{CH}^3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{CI} & \text{(II9)}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ N+ \\ N=N- \\ \hline \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$
 CI (II10)

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

$$C_2H_5$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CI$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=$ 
 $N=$ 
 $N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $CH_2$ - $CH_2$ - $CN$ 
 $CI^-$  (II21)

$$CH_3$$
  $O-CH_3$   $O-CH_3$   $O-CH_3$   $O-CH_3$   $O-CH_3$   $O-CH_3$   $O-CH_3$   $O-CH_3$   $O-CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

et

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Parmi les composés particuliers de structures (I1) à (I18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (14), (15) et (I13).

Parmi les composés particuliers de structures (II1) à (II26) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement le composé répondant à la structure (II1).

Les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les carbonates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

L'agent oxydant présent dans la composition tinctoriale est choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés en coloration d'oxydation et de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (I') et/ou (II) conformes à l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,05 à 2 % en poids environ de ce poids.

La ou les bases d'oxydation conformes à l'invention, c'est à dire la ou les paraphénylènediamines de formule (III) et/ou la ou les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,001 à 5 % en poids environ de ce poids.

Le ou les méta-diphénols de formule (V) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Le pH de la composition tinctoriale telle que définie précédemment est généralement compris entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemples, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemples, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :

$$R_{23}$$
  $N-R-N$   $R_{26}$  (VI)

10

20

25

30

35

40

45

50

55

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ;  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$  et  $R_{26}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ .

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres coupleurs et/ou des colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol; le glycérol; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ciavant de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, et on laisse poser pendant 3 à 40 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Selon une première forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) telles que définies précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Selon une deuxième forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide; d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) telles que définies précédemment; et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

La composition (A') utilisée selon cette deuxième variante du procédé conforme à l'invention, peut éventuellement

se présenter sous forme de poudre, le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (I') et/ou (II) conformes à l'invention constituant alors à lui (eux) seul(s) la totalité de ladite composition (A') ou étant éventuellement dispersé (s) dans un excipient pulvérulent organique et/ou minéral.

Lorsqu'il est présent dans la composition A', l'excipient organique peut être d'origine synthétique ou végétale et est choisi notamment parmi les polymères synthétiques réticulés et non réticulés, les polysaccharides comme les celluloses et les amidons modifiés ou non ainsi que les produits naturels les renfermant tels que la sciure de bois et les gommes végétales (guar, caroube, xanthane, etc...).

Lorsqu'il est présent dans la composition (A'), l'excipient minéral peut être constitué par des oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, les oxydes d'aluminium, le kaolin, le talc, les silicates, le mica et les silices. Un excipient avantageusement préféré selon l'invention est la sciure de bois.

La composition (A') en poudre peut encore renfermer des liants ou des produits d'enrobage dans une quantité ne dépassant pas de préférence 3% en poids environ du poids total de ladite composition (A').

Ces liants sont de préférence choisis parmi les huiles et les corps gras liquides d'origine minérale, synthétique, animale ou végétale.

La composition (A') peut éventuellement encore contenir d'autres adjuvants, à l'état de poudre, en particulier des tensio-actifs de toute nature, des agents de conditionnement du cheveu comme par exemple des polymères cationiques, etc...

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus, un second compartiment éventuel renferme la composition (A') telle que définie ci-dessus lorsqu'elle est présente et un troisième compartiment renferme la composition oxydante (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

#### **EXEMPLES**

5

10

. 20

25

30

35

.40

45

55

#### **EXEMPLES 1 et 2**

On a préparé les compositions 1 (A) et 2 (A), conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1 (A)	2 (A)
Paraphénylènediamine	1,0	0,70
1,3-dihydroxy benzène	0,5	0,5
Colorant cationique de structure (II1)	0,25	_
Colorant cationique de structure (I4)	0,20	-
Colorant cationique de structure (I13)	-	0,10
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau q.s.p.	100 g	100 g

#### (\*) support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g

5

10

20

25

30

35

40

45

- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN 012 par la société AKZO 7.0 q
  - Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
  - Alcool oléique 5,0 g
  - Diéthanolamide d'acide oléique 12,0 g
  - Propylèneglycol 3,5 g
  - Alcool éthylique 7,0 g
  - Dipropylèneglycol 0,5 g
  - Monométhyléther de propylèneglycol 9,0 ç
  - Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A. 0,455 g M.A.
  - Acétate d'ammonium 0,8 g
- 15 Antioxydant, séquestrant q.s.
  - Parfum, conservateur q.s.
  - Ammoniaque à 20 % de NH<sub>3</sub> 10,0 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune de ces compositions 1 (A) à 2 (A) avec une quantité égale d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

Chaque composition résultante (composition prête à l'emploi conforme à l'invention) a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

Les mèches de cheveux ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE [COMPOSITION]	NUANCE OBTENUE		
1 [1 (A)]	Châtain foncé		
2 [2 (A)]	Châtain		

Les nuances obtenues ont présenté une très bonne ténacité aux shampooings ultérieurs.

Selon une variante de l'invention, les colorants directs cationiques peuvent être incorporés dans les compositions colorantes 1 (A) ou 2 (A) au moment de l'emploi.

#### EXEMPLE 3

#### On a préparé la composition 3 (A) suivante :

- Sulfate de paratoluylènediamine 1,25 g
- 2-méthyl 1,3-dihydroxybenzène 0,50 g
- Support de teinture commun tel que décrit précédemment pour les exemples 1 à 2 (\*)
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

#### On a préparé la composition 3 (A') suivante :

- Colorant cationique de structure (II1)
   1 g
- Polyammonium quaternaire vendu sous la dénomination commerciale CELQUAT SC-240 par la société National
   Starch 10 q
- Sciure de bois q.s.p. 100 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé une partie en poids de la composition 3 (A) ci-dessus avec 0,1 partie en poids de la composition 3 (A') et avec une partie en poids d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

La composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

Les cheveux ont été teints dans une nuance châtain cendré nacré résistant très bien aux shampooings ultérieurs.

22

#### R vendications

5

10

15

25

30

35

.10

45

50

- Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :
  - au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,
  - au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide,
  - au moins un colorant direct cationique choisi parmi :
    - a) les composés de formules (I) et (I') suivantes :

 $A-D_{1} = D_{2} - (N)_{m}$  X  $R_{3}$   $R_{5}$   $R_{4}$  (I) (I')

dans lesquelles :

 $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode  $\sigma v$  le fluor ou un radical amino;

 $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

m = 0 ou 1,

étant entendu que lorsque  $R_1$  représente un groupement amino non substitué, alors  $D_1$  et  $D_2$  représentent simultanément un groupement -CH et m=0,

X - représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A8 suivantes :

dans lesquels R' représente un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ ;

lorsque m=0 et que  $D_1$  représente un atome d'azote, alors A peut également désigner un groupement de structure A9 suivante :

dans lequel R' représente un radical alkyle en C1-C4;

b) les composés de formule (II) suivante :

$$B-N=N$$

$$X$$

$$R_{0}$$

$$R_{7}$$

$$(II)$$

## dans laquelle:

5

10

15

20

25

30

35

./40

45

50

55

R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

 $R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec  $R_6$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

 $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical -CN,

X - représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B11 suivantes :

$$R_{10}$$
 $N+$ 
 $R_{10}$ 
 $N+$ 
 $R_{10}$ 
 $R_{10}$ 

$$R_{11}$$
 $N$ 
 $R_{10}$ 
 $R_{10}$ 

dans lesquelles  $R_{10}$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ; lorsque  $R_6$  et  $R_7$  forment un hétérocycle azoté, ou lorsque  $R_8$  et  $R_9$  représentent simultanément un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , ou lorsque  $R_7$  représente un radical 4'-aminophényle, alors B peut également représenter un groupement de structure B12 suivante :

dans laquelle R<sub>10</sub> a la même signification que celle indiquée ci-dessus pour les structures B1 à B11 ; et

- au moins un agent oxydant.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :

$$R_{16} \xrightarrow{NR_{13}R_{14}} R_{15}$$

$$NH_{2} \qquad (III)$$

#### dans laquelle :

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

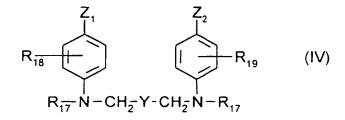
 $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ , phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

 $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ ,

 $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , carbamoylaminoalcoxy en  $C_1$ - $C_4$  ou acétylaminoalcoxy en  $C_1$ - $C_4$ ,

R<sub>16</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (III) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxyethyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide:



#### dans laquelle :

 $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR<sub>20</sub> dans lequel R<sub>20</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

 $R_{17}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  dont le reste amino peut être substitué,

 $R_{18}$  et  $R_{19}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

-  $(CH_2)_n^-$ ;  $-(CH_2)_m$ -O- $(CH_2)_m$  - $(CH_2)_m$ -CHOH- $(CH_2)_m$  et

$$-(CH_2)_{m}^{-}N-(CH_2)_{m}^{-}$$
:  
 $CH_3$ 

dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

- 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-diphénols sont choisis parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

dans laquelle:

- R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub>, identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.
- 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les méta-diphénols de formule (V) sont choisis parmi le 1,3-dihydroxy benzène, le 2-méthyl 1,3-dihydroxy benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-chloro 1,3-dihydroxybenzène, et leurs sels d'addition avec un acide.
  - 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I1) à (I18) suivantes:

$$CH = N - N - CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CI$$

$$CH_3$$

55

45

50

5

10

15

25

30

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $CH=N-N$ 
 $CH=$ 
 $C$ 

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $CH_3$ 
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3SO_4$  (14)

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$ 
 $CI$ 
 $(I5)$ 

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3SO_4$  (I6)

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$H_3C-N+ CH=N-N-CH_3 CI \qquad (18)$$

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH=N-N-CH_3$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH=N-N$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$H_3C-N+ \longrightarrow CH=N-N \longrightarrow CH_3 CH_3SO_4 CH_3SO_4 (113)$$

$$CH_3$$
 $N = N$ 
 $OCH_3$ 
 $CI$ 
 $OCH_3$ 
 $OCH_3$ 

$$CH=CH$$
 $NH_2$ 
 $CH_3COO$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$H_3C-N+$$
 $CH=CH NH_2$ 
 $CH_3COO$  (I16)

$$H_3C - N + CH = N - N - CH_3 \qquad CI \qquad (117)$$

CI T

(118)

et

5

25

30

35

40

OH
$$CI \longrightarrow N = N \longrightarrow$$

$$H_3C \longrightarrow N +$$

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (l') sont choisis parmi les composés répondant aux structures (l'1) à (l'3) suivantes :

$$N = N$$
 $CI$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CI$ 
 $CI$ 
 $(I'1)$ 

 $CH_3-N+$  CH=CH OH=CH OH

50 et

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1) à (II26) suivantes :

$$H_3C$$
 $N+S$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$N=N$$
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
  $N+$   $N=N CH_3$   $CH_3$   $CH$ 

$$S$$
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$N = N - N - N - CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & N+ \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & N & CI \\
 & & (II9)
\end{array}$$

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ N+ \\ N=N- \\ CN \end{array}$$
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}$ 
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array}$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N CH_3$ 
 $CH_3SO_4$  (II15)

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N+$ 
 $N=N CH_3$ 
 $CH_3SO_4$  (II20)
 $CH_3$ 

,20 )

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_2$ - $CH_2$ - $CN$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $O-CH_3$ 
 $O-CH_3$ 
 $O-CH_3$ 
 $O-CH_3$ 
 $O-CH_3$ 
 $O-CH_3$ 
 $O-CH_3$ 
 $O-CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

et

5

10

30

35

- 25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les carbonates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.
  - 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.
  - 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (I') et/ou (II) représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
  - 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les paraphénylènediamines de formule (III) et/ou la ou les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les métadiphénols de formule (V) représentent de 0,0001 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
  - **16.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 5 et 12.
  - 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 18. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17.
- 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) tels que

définis dans la revendication 1 et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

- 20. Procédé de teinture selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide : d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) telles que définies dans la revendication 1 ; et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
- 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que la composition (A') se présente sous forme de poudre.

20

25

30

35

40

45

- 22. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie à la revendication 19 et un second compartiment renferme une composition oxydante (B).
- 23. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition (A) telle que définie à la revendication 20, un second compartiment referme une composition (A)' telle que définie à la revendication 20 ou 21 et un troisième compartiment renferme une composition oxydante (B).



# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande EP 97 40 2848

atégorie	Citation du document avec des parties pertir	indication, en cas de besoin, nentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
(	<pre>US 4 025 301 A (G.L * revendications 1, * colonne 3, ligne * exemples 0,AK *</pre>	12-14 *	1-3,6,7,	A61K7/13
	* revendications 1, * page 3, ligne 20- * page 4, ligne 17-	4,12.13 * 34 *	1-3,6,7,	
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le pi	résent rapport a été établi pour to			
	Lieu de la recherche	Date d'achevement de la recherch	1	Examinateur
	LA HAYE	31 mars 1998	Pee	eters, J
X : par Y : par auti A : am	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITE troulièrement pertinent à lui seul troulièrement pertinent en combinaisor re document de la même catégorie ere-plan technologique utgation non-écrite tument intercalaire	E : document date de di navec un D : dite dans L : cite pour c	i principe à la base de l' i de brevet artérieur mu épot ou après cette date la demande d'autres raisons de la mérine famille, doct	ais publie à la

COLOSON AND THE STORY SIALL